

PAT-NO: JP02000243444A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000243444 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION AND SECONDARY BATTERY
USING SAME

PUBN-DATE: September 8, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TORIIDA, MASAHIRO	N/A
ONOMI, TAKEHIKO	N/A
TAN, HIROAKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUI CHEMICALS INC	N/A

APPL-NO: JP11041104

APPL-DATE: February 19, 1999

INT-CL (IPC): H01M010/40, H01M004/58

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolytic solution excellent in charge/ discharge characteristics, load characteristics, and low-temperature characteristics, and a secondary battery using the same.

SOLUTION: This nonaqueous electrolytic solution is composed of a nonaqueous solvent containing a compound including a cyanoethyl group expressed by a general expression [1] and an electrolyte. The expression [1] is $RO(R'O)_nCH_2CH_2CN$. In the expression [1], R is hydrogen, a hydrocarbon group of 1C to 10C, or a cyanoethyl group, R' is an alkylene group of 1C to 4C, and (n) is an integer of 0 to 30.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Nonaqueous electrolyte characterized by consisting of a non-aqueous solvent containing the compound containing the cyano ethyl group expressed with a general formula [1], and an electrolyte.

$\text{RO(R'O)}_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ [1]

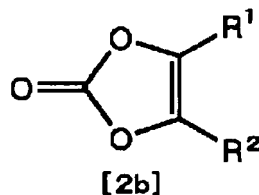
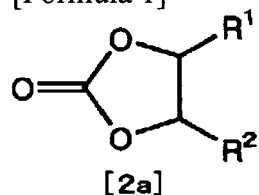
(R is the hydrocarbon group or cyano ethyl group of hydrogen and carbon numbers 1-10 among a formula [1], R' is the alkylene group of carbon numbers 1-4, and n is the integer of 0-30)

[Claim 2] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 characterized by the compounds expressed with said general formula [1] being one which is expressed with the following chemical formula of compounds.

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CNNCCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CNCH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CNCH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CNNCCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CNCH}_3$

-- [Claim 3] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 characterized by the aforementioned non-aqueous solvent containing the cyano ethyl derivative expressed with said general formula [1], and the annular carbonate and/or chain-like carbonate expressed with a general formula [2a] or [2b].

[Formula 1]



(R1 and R2 show a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-6 among a formula [2a] or [2b], and even if R1 and R2 are the same, they may differ.)

[Claim 4] Nonaqueous electrolyte according to claim 3 to which the annular carbonate expressed with said general formula [2a] or [2b] is characterized by being propylene carbonate or butylene carbonate.

[Claim 5] Nonaqueous electrolyte according to claim 3 to which said chain-like carbonate is characterized by being either dimethyl carbonate, diethyl carbonate or methylethyl carbonate.

[Claim 6] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 to which the cyano ethyl derivative expressed with said general formula [1] is characterized by being contained at least 0.001% of the weight or more in a non-aqueous solvent.

[Claim 7] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 characterized by an electrolyte being lithium salt.

[Claim 8] The rechargeable battery containing nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 2.

[Claim 9] The rechargeable lithium-ion battery characterized by including a metal lithium, a lithium content alloy, the negative electrode containing either of the carbon materials in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, the positive electrode that contains either the multiple oxide of a lithium and transition metals, carbon materials or such mixture as positive active material, and the nonaqueous electrolyte of claim 1 thru/or 2 publications either as a negative-electrode active material.

[Claim 10] The rechargeable lithium-ion battery according to claim 9 with which spacing distance (d002) in the field (002) which the carbon material in which the dope and dedope of said lithium ion are possible measured by X-ray analysis is characterized by being 0.340nm or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to nonaqueous electrolyte excellent in the charge-and-discharge property, and the rechargeable battery using it. It is related with the nonaqueous electrolyte suitable for the lithium secondary battery containing the compound which contains a cyano ethyl group in a detail more, and the rechargeable battery using it.

[0002]

[Background of the Invention] The cell using nonaqueous electrolyte is a high voltage, and has the high energy consistency, and since dependability, such as keeping, is high, it is widely used as a power source of consumer electronics.

[0003] There is a nonaqueous electrolyte rechargeable battery as such a cell, and the typical existence is a rechargeable lithium-ion battery. As a non-aqueous solvent used for it, the carbonate compound with a high dielectric constant is known, and use of various carbonate compounds is proposed. Moreover, as the electrolytic solution, the solution which mixed electrolytes, such as LiBF₄, LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, and Li₂SiF₆, is used for the mixed solvent of said high dielectric constant carbonate compound solvents, such as propylene carbonate and ethylene carbonate, and hypoviscosity solvents, such as diethyl carbonate.

[0004] On the other hand, research of an electrode is also advanced aiming at high-capacity-izing of a cell, and the occlusion of a lithium and the carbon material which can be emitted are used as a negative electrode of a rechargeable lithium-ion battery. especially high crystallinity carbon, such as a graphite, has flat discharge potential -- etc. -- it is adopted from having the description as a negative electrode of most rechargeable lithium-ion batteries by which current marketing is carried out.

[0005] When using high crystallinity carbon, such as a graphite, for a negative electrode and the propylene carbonate which is a high dielectric constant solvent with a low freezing point as a non-aqueous solvent for the electrolytic solutions, and 1 and 2-butylene carbonate are used, the reductive cleavage of a solvent occurs at the time of charge, and the insertion reaction to the graphite of the lithium ion which is an active material will hardly advance, and stops however, achieving the function of the electrolytic solution. The result, especially first-time charge-and-discharge effectiveness fall extremely.

[0006] For this reason, as a non-aqueous solvent of a high dielectric constant used for the electrolytic solution, although it is a solid-state in ordinary temperature, the attempt which suppresses the reductive cleavage of a non-aqueous solvent is made by mixing the ethylene carbonate in which reductive cleavage cannot occur easily continuously to propylene carbonate. In order to improve the viscosity property of a non-aqueous solvent furthermore in addition to control of reductive cleavage, devise how with a hypoviscosity solvent to combine, various additives are added, or restricting the content of the propylene carbonate in the electrolytic solution etc. is proposed. Although improvement in the charge-and-discharge property of a cell and a low-temperature property has been achieved by these cures, in current, the electrolytic solution of high performance is called for more.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to respond to the aforementioned request, even if this invention is the case where high crystallinity carbon, such as a graphite, is used for a negative electrode, the reductive cleavage of a solvent is controlled and it aims at offer of the nonaqueous electrolyte which gives charge-and-discharge effectiveness, a load characteristic, and a low-temperature property excellent in the cell. Moreover, it aims at offer of the rechargeable battery containing this nonaqueous electrolyte.

[0008]

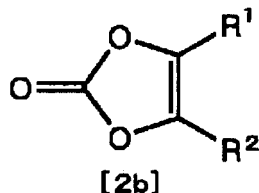
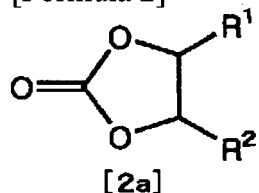
[Means for Solving the Problem] The nonaqueous electrolyte concerning this invention is related with the nonaqueous electrolyte which consists of a non-aqueous solvent containing the compound containing the cyano ethyl group expressed with the following general formula [1], and an electrolyte.

$RO(R'O)_nCH_2CH_2CN$ [1]

[0009] (R is the hydrocarbon group or cyano ethyl group of hydrogen and carbon numbers 1-10 among a formula [1], R' is the alkylene group of carbon numbers 1-4, and n is the integer of 0-30.)

[0010] Moreover, if the aforementioned non-aqueous solvent consists of a compound containing the cyano ethyl group expressed with said general formula [1], and the annular carbonate and/or chain-like carbonate expressed with the following general formula [2a] or [2b], further excellent nonaqueous electrolyte can be offered.

[Formula 2]



(R1 and R2 show a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-6 among a formula [2a] or [2b], and even if R1 and R2 are the same, they may differ.)

[0011] Furthermore, these nonaqueous electrolyte can be effectively used as the electrolytic solution for a primary cell or rechargeable batteries as it is nonaqueous electrolyte which the lithium salt as an electrolyte dissolved.

[0012] This invention relates to the rechargeable battery which contains a metal lithium, a lithium content alloy, the negative electrode containing either of the carbon materials in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, the positive electrode that contains either the multiple oxide of a lithium and transition metals, carbon materials or such mixture as positive active material, and said nonaqueous electrolyte as a negative-electrode active material again.

[0013]

[Detailed Description of the Invention] Next, the nonaqueous electrolyte concerning this invention and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using this nonaqueous electrolyte are explained concretely. The nonaqueous electrolyte concerning this invention consists of a non-aqueous solvent containing the compound containing a cyano ethyl group, and an electrolyte, and explains each in full detail.

[0014] The compound expressed with the following general formula [1] as a compound containing the cyano ethyl group which a non-aqueous solvent is made to contain by compound this invention containing a cyano ethyl group is used. In addition, in this invention, a cyano ethyl group shows $-CH_2CH_2CN$.

$RO(R'O)_nCH_2CH_2CN$ [1]

(R is the hydrocarbon group or cyano ethyl group of hydrogen and carbon numbers 1-10 in a formula [1], and n is the integer of 0-30.)

[0015] As R, specifically Hydrogen, a methyl group, an ethyl group, a vinyl group, a propyl group, An isopropyl group, 1-propenyl radical, 2-propenyl radical, an methacrylic radical, 1-propynyl radical, 2-propynyl group, butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, t-butyl, 1-butenyl group, 2-butenyl group, 3-butenyl group, A 2-methyl-2-propenyl radical, 1-methylene propyl group, a 1-methyl-2-propenyl radical, 1, 2-dimethyl vinyl group, 1-butylnyl radical, 2-butylnyl radical, 3-butylnyl radical, A pentyl radical, 1-methylbutyl radical, 2-methylbutyl radical, 3-methylbutyl radical, The straight chain, branching alkyl group, or cyano ethyl groups of carbon numbers 1-10, such as 1-methyl-2-methylpropyl radical, 2, and 2-dimethyl propyl group, other hexyl groups, an octyl radical, a nonyl radical, and a decyl group, can be mentioned.

[0016] As R', it is the alkylene group of carbon numbers 1-4, and a methylene group, ethylene, a propylene radical, or a butylene radical can specifically be mentioned.

[0017] The compound shown by the degree type can be mentioned as a concrete compound expressed with said general formula [1].

$CH_3OCH_2CH_2C(NN)CCH_2CH_2OCH_2CH_2CNCH_3CH_2OCH_2CH_2CNCH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2C(NN)CCH_2CH_2OCH_2CH_2CN$

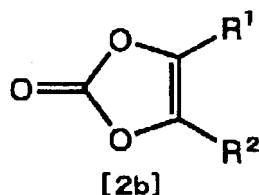
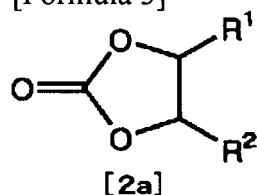
[0018] As a compound especially desirable also in these, it is $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2CN$. The reductive cleavage of the non-aqueous solvent at the time of charge is controlled to the compound containing the cyano ethyl group expressed with said such general formula [1], and there is effectiveness of improving charge-and-discharge effectiveness in it.

[0019] ** Water ** In the nonaqueous electrolyte concerning intermediation this invention, the non-aqueous solvent containing the compound containing the cyano ethyl group expressed with said general formula [1] is used. The

compound containing this cyano ethyl group can be used as the additive to the non-aqueous solvent generally used, or one solvent which constitutes a non-aqueous solvent. As for the compound containing a cyano ethyl group, it is desirable to be especially contained in 0.05 - 30% of the weight of an amount preferably 0.01 to 70% of the weight still more preferably 0.01 to 99.5% of the weight 0.001% of the weight or more to the whole (total quantity of the compound containing a cyano ethyl group and a non-aqueous solvent) non-aqueous solvent. It is desirable to use the non-aqueous solvent containing the annular carbonate and/or chain-like carbonate which are expressed with the compound, the following general formula [2a], or [2b] which contains the above-mentioned cyano ethyl group especially in this invention.

[0020] The annular carbonate and/or chain-like carbonate which are expressed with the general formula [2a] or [2b] shown below as a non-aqueous solvent which can be used can be mentioned.

[Formula 3]



R1 and R2 show a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-6 among a formula [2a] or [2b], and even if R1 and R2 are the same, they may differ. In this, as an alkyl group, the alkyl group of carbon numbers 1-3 is desirable, and, specifically, can illustrate a methyl group, an ethyl group, and n-propyl group.

[0021] Specifically, ethylene carbonate, propylene carbonate, 1, 2-butylene carbonate, 2, 3-butylene carbonate, 1, 2-pentene carbonate, 2, 3-pentene carbonate, vinylene carbonate, etc. are mentioned as an example of an annular carbonate expressed with said general formula [2a] or [2b]. Especially, a dielectric constant is high and propylene carbonate with low viscosity and freezing point is used suitably. Moreover, two or more sorts may use these annular carbonates, mixing.

[0022] Specifically, dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, diethyl carbonate, methylpropyl carbonate, methyl isopropyl carbonate, ethyl propyl carbonate, etc. are mentioned as a chain-like carbonate. Two or more sorts may use a these chains-like carbonate, mixing.

[0023] If such a chain-like carbonate is contained in the non-aqueous solvent, it becomes possible to make viscosity of nonaqueous electrolyte low, and electrolytic solubility is raised further, it will consider as the electrolytic solution excellent in the electrical conductivity in ordinary temperature or low temperature, and things can be carried out. For this reason, a low-temperature property like the charge-and-discharge effectiveness of a cell and the charge-and-discharge effectiveness in low temperature, and the load characteristic in low temperature is improvable.

[0024] When using the annular carbonate and/or chain-like carbonate which are expressed with said general formula [2a] or [2b] as a non-aqueous solvent The compound containing the cyano ethyl group expressed with said general formula [1] The non-aqueous-solvent whole containing it (with the compound containing the cyano ethyl group expressed with said general formula [1]) As opposed to the total quantity with the annular carbonate and/or chain-like carbonate which are expressed with said general formula [2a] or [2b] 0.001 % of the weight or more, It is preferably desirable to be especially contained in 0.05 - 30% of the weight of the amount preferably 0.01 to 70% of the weight still more preferably 0.01 to 99.5% of the weight.

[0025] If the compound containing the cyano ethyl group expressed with said general formula [1] at such a mixed rate contains in the whole non-aqueous solvent containing it, the reductive cleavage of the solvent which happens at the time of charge can be suppressed low, and the improvement in the charge-and-discharge effectiveness of a cell and an improvement of a low-temperature property can be aimed at. moreover, the mixed rate of the annular carbonate and chain-like carbonate which are expressed with said general formula [2a] or [2b] in a non-aqueous solvent -- a weight ratio -- expressing -- an annular carbonate:chain-like carbonate -- 0:100-100:0 -- desirable -- 5:95-95:5 -- it is 20:80-85:15 especially preferably.

[0026] Therefore, the desirable non-aqueous solvent concerning this invention contains the compound containing the cyano ethyl group expressed with said general formula [1], the annular carbonate expressed with said general formula [2a] or [2b], and/or said chain-like carbonate. Moreover, it is also possible to carry out mixed use of the solvent usually widely used as a non-aqueous solvent for cells further in addition to them. As an example of the solvent which can be used, specifically Methyl formate, ethyl formate, propyl formate, Methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, methyl propionate, chain-like ester, such as ethyl propionate; phosphoric ester, such as trimethyl phosphate; the chain-like ether, such as dimethoxyethane; cyclic ether [, such as a tetrahydrofuran,]; -- amides, such as dimethylformamide;

Chain-like carver mates, such as methyl-N and N-dimethyl carver mate; Cyclic ester, such as gamma-butyrolactone; Annular sulfones, such as a sulfolane; Annular carver mates, such as N-methyl oxazolidinone; Cyclic amide, such as N-methyl pyrrolidone; Annular urea, such as N and N-dimethyl imidazolidinone; 4 and 4-dimethyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-methyl-4-ethyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-methyl-4-propyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-methyl-4-butyl-5-methylene ethylene carbonate, 4, and 4-diethyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-ethyl-4-propyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-ethyl-4-butyl-5-methylene ethylene carbonate, 4 and 4-dipropyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-propyl-4-butyl-5-methylene ethylene carbonate, 4 and 4-dibutyl-5-methylene ethylene carbonate, 4, and 4-dimethyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4-methyl-4-ethyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4-methyl-4-propyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4-methyl-4-butyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4, and 4-diethyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4-ethyl-4-propyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4-ethyl-4-butyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4, and 4-dipropyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4-propyl-4-butyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4 and 4-dibutyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4-methyl-4-vinyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-methyl-4-allyl compound-5-methylene ethylene carbonate, 4-methyl-4-methoxymethyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-methyl-4-acrylic oxymethyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-methyl-4-aryloxymethyl-5-methylene ethylene carbonate, Which annular carbonate; 4-vinyl ethylene carbonate, 4, and 4-divinyl ethylene carbonate, Vinyl ethylene carbonate derivatives, such as 4 and 5-divinyl ethylene carbonate; 4-vinyl-4-methyl ethylene carbonate, 4-vinyl-5-methyl ethylene carbonate, 4-vinyl -4, 5-dimethyl ethylene carbonate, 4-vinyl -5, 5-dimethyl ethylene carbonate, 4-vinyl - Alkylation vinyl ethylene carbonate derivatives, such as 4, 5, and 5-trimethylethylene carbonate; 4-aryloxymethyl ethylene carbonate, Aryloxymethyl ethylene carbonate derivatives, such as 4 and 5-diaryl oxymethyl ethylene carbonate; 4-methyl-4-aryloxymethyl ethylene carbonate, Alkylation aryloxymethyl ethylene carbonate derivatives, such as 4-methyl-5-aryloxymethyl ethylene carbonate; 4-acrylic oxymethyl ethylene carbonate, Acrylic oxymethyl ethylene carbonate derivatives, such as 4 and 5-acrylic oxymethyl ethylene carbonate; 4-methyl-4-acrylic oxymethyl ethylene carbonate, Alkylation acrylic oxymethyl ethylene carbonate derivatives, such as 4-methyl-5-acrylic oxymethyl ethylene carbonate; And the compound expressed with the following general formula can be mentioned. HO (CH₂CH₂O) aH, HO{CH₂CH(CH₃) O} b H, CH₃O(CH₂CH₂O) c H, CH₃O{CH₂CH(CH₃) O} d H, CH₃O (CH₂CH₂O) e CH₃, CH₃O{CH₂CH(CH₃) O} f CH₃, and C₉H₁₉PhO(CH₂CH₂O) g {CH(CH₃) O} h CH₃ (Ph is a phenyl group), CH₃O{CH₂CH(CH₃) O} iCO{O(CH₃) CHCH₂} jOCH₃ (the integer of 5-250 and g-j of a-f are the integer of 2-249, 5 <=g+h<=250, and 5 <=i+j<=250 among the aforementioned formula.)

[0027] ** Water ** Solution The nonaqueous electrolyte of liquid this invention comes to dissolve an electrolyte in the non-aqueous solvent containing the compound containing the specific cyano ethyl group which consists of the non-aqueous solvent and electrolyte containing the compound containing the specific cyano ethyl group mentioned above, for example, was mentioned above. As an electrolyte used, if used as an electrolyte for nonaqueous electrolyte, all can usually be used.

[0028] As an electrolytic example, lithium salt, such as LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, Li₂SiF₆, LiC₄F₉SO₃, and LiC₈F₁₇SO₃, is mentioned. Moreover, the lithium salt shown by the following general formula can also be used. LiOSO two R₃, LiN (SO two R₄) (SO two R₅), LiC (SO two R₆) (SO two R₇) (SO two R₈), LiN (SO₂OR₉) (SO₂OR₁₀) (here, even if R₃-R₁₀ are mutually the same, they may differ from each other, and they are the perfluoroalkyl radical of carbon numbers 1-6). These lithium salt may be used independently, and may mix and use two or more sorts.

[0029] LiPF₆, LiBF₄, LiOSO two R₃, and LiN (SO two R₄) (SO two R₅), LiC (SO two R₆) (SO two R₇) (SO two R₈) and LiN (SO₂OR₉) (SO₂OR₁₀) are [among these] desirable especially.

[0030] As for such an electrolyte, it is usually desirable to contain 0.1-3 mols /in nonaqueous electrolyte by the concentration of 0.5-2 mols/l. preferably 1.

[0031] Although the nonaqueous electrolyte in this invention contains the non-aqueous solvent and electrolyte containing the compound containing the above-mentioned specific cyano ethyl group as an indispensable constituent, it may add other additives etc. if needed.

[0032] It is not only suitable as nonaqueous electrolyte for rechargeable lithium-ion batteries, but it can use the nonaqueous electrolyte concerning above this inventions as nonaqueous electrolyte for primary cells.

[0033] 2 [s] degree ** The nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning pond this invention is constituted including fundamentally a negative electrode, a positive electrode, and the aforementioned nonaqueous electrolyte, and the separator is usually formed between the negative electrode and the positive electrode.

[0034] As a negative-electrode active material which constitutes a negative electrode, any of doping and the carbon material which can be dedoped can be used for a metal lithium, a lithium alloy, and a lithium ion. Doping and the carbon material which can be dedoped are desirable in a lithium ion also in these. Such a carbon material may be

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-243444
(P2000-243444A)

(43) 公開日 平成12年9月8日 (2000.9.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 0 3
4/58		4/58	5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-41104	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成11年2月19日 (1999.2.19)	(72) 発明者	島井田 昌弘 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学 株式会社内
		(72) 発明者	尾身 毅彦 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学 株式会社内
		(72) 発明者	丹 弘明 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いた二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電特性、負荷特性および低温特性に優れた非水電解液およびそれを用いた二次電池を提供する。

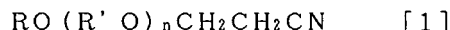
【解決手段】 下記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒と電解質とからなることを特徴とする非水電解液。

$$\text{RO}(\text{R}'\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \quad [1]$$

(式〔1〕中、Rは水素、炭素数1～10の炭化水素基あるいはシアノエチル基であり、R'は炭素数1～4のアルキレン基であり、nは0～30の整数である)

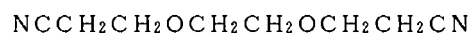
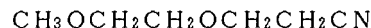
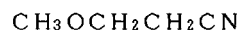
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒と電解質とからなることを特徴とする非水電解液。



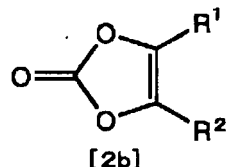
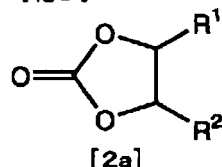
(式〔1〕中、Rは水素、炭素数1～10の炭化水素基あるいはシアノエチル基であり、R'は炭素数1～4のアルキレン基であり、nは0～30の整数である)

【請求項2】 前記一般式〔1〕で表される化合物が、次の化学式で表されるいずれかの化合物であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。



【請求項3】 前記の非水溶媒が、前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル誘導体と、一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルとを含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【化1】



(式〔2a〕または〔2b〕中、R1およびR2は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、R1およびR2は同一であっても異なってもよい。)

【請求項4】 前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルが、プロピレンカーボネートまたはブチレンカーボネートであることを特徴とする請求項3記載の非水電解液。

【請求項5】 前記鎖状炭酸エステルが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、またはメチルエチルカーボネートのいずれかであることを特徴とする請求項3記載の非水電解液。

【請求項6】 前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル誘導体が、非水溶媒中に少なくとも0.001重量%以上含まれていることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【請求項7】 電解質がリチウム塩であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【請求項8】 請求項1ないし2のいずれかに記載の非水電解液を含む二次電池。

【請求項9】 負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料のいずれかを含む負極と、正極活物質とし

てリチウムと遷移金属の複合酸化物、炭素材料またはこれらの混合物のいずれかを含む正極と、請求項1ないし2記載のいずれかの非水電解液とを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項10】 前記リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料が、X線解析で測定した(002)面における面間隔距離(d002)が、0.340nm以下であることを特徴とする請求項9記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、充放電特性に優れた非水電解液、およびそれを用いた二次電池に関する。より詳細には、シアノエチル基を含む化合物を含有するリチウム二次電池に適した非水電解液、およびそれを用いた二次電池に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】非水電解液を用いた電池は、高電圧でかつ高エネルギー密度を有しており、また貯蔵性などの信頼性も高いので、民生用電子機器の電源として広く用いられている。

【0003】このような電池として非水電解液二次電池があり、その代表的存在は、リチウムイオン二次電池である。それに用いられる非水溶媒として、誘電率の高いカーボネート化合物が知られており、各種カーボネート化合物の使用が提案されている。また電解液として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの前記高誘電率カーボネート化合物溶媒と、炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒との混合溶媒に、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、Li₂SiF₆などの電解質を混合した溶液が用いられている。

【0004】一方で、電池の高容量化を目指して電極の研究も進められており、リチウムイオン二次電池の負極として、リチウムの吸蔵、放出が可能な炭素材料が用いられている。特に黒鉛などの高結晶性炭素は、放電電位が平坦であるなどの特徴を有していることから、現在市販されているリチウムイオン二次電池の大半の負極として採用されている。

【0005】しかしながら、黒鉛などの高結晶性炭素を負極に用いる場合、電解液用の非水溶媒として、凝固点の低い高誘電率溶媒であるプロピレンカーボネートや1,2-ブチレンカーボネートを用いると、充電時に溶媒の還元分解反応が起こり、活物質であるリチウムイオンの黒鉛への挿入反応はほとんど進行しなくなり、電解液の機能を果たさなくなる。その結果、特に初回の充放電効率率は極端に低下する。

【0006】このため、電解液に使用される高誘電率の非水溶媒として、常温で固体ではあるものの、還元分解反応が継続的に起こりにくいエチレンカーボネートをプロピレンカーボネートに混合することにより、非水溶媒

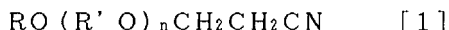
の還元分解反応を抑える試みがなされている。さらに還元分解反応の抑制に加えて非水溶媒の粘度特性を改善するため、低粘度溶媒との組み合わせ方を工夫したり、様々な添加剤を加えたり、電解液中のプロピレンカーボネートの含有量を制限することなどが提案されている。これらの対策により、電池の充放電特性及び低温特性の向上が図られてきたが、現在ではより高性能の電解液が求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記の要請に応えるために、黒鉛などの高結晶性炭素を負極に用いた場合であっても、溶媒の還元分解反応が抑制され、電池にすぐれた充放電効率、負荷特性及び低温特性を与える非水電解液の提供を目的とする。また、この非水電解液を含む二次電池の提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水電解液は、下記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒と電解質とからなる非水電解液に関する。

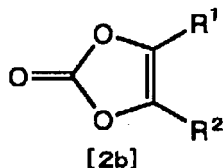
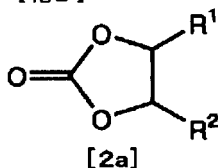


【0009】(式〔1〕中、Rは水素、炭素数1～10の炭化水素基あるいはシアノエチル基であり、R'は炭素数1～4のアルキレン基であり、nは0～30の整数である。)

【0010】また、前記の非水溶媒が、前記一般式

〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物と、下記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルとから構成されていると一層優れた非水電解液を提供することができる。

【化2】



(式〔2a〕または〔2b〕中、R1およびR2は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、R1およびR2は同一であっても異なってもよい。)

【0011】さらに、これら非水電解液は、電解質としてのリチウム塩が溶解した非水電解液であると、一次電池または二次電池用の電解液として有効に利用することができる。

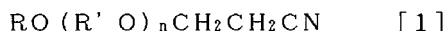
【0012】本発明は、また、負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料のいずれかを含む負極と、正極活物質としてリチウムと遷移金属の複合酸化物、炭素材料またはこれらの混合物のいずれかを含む正極と、前記非水電解液を含む二次電池に関する。

【0013】

【発明の具体的説明】次に、本発明に係る非水電解液およびこの非水電解液を用いた非水電解液二次電池について具体的に説明する。本発明に係る非水電解液は、シアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒と、電解質とからなっており、各々について詳述する。

【0014】シアノエチル基を含む化合物

本発明で非水溶媒に含有させるシアノエチル基を含む化合物としては下記一般式〔1〕で表される化合物が使用される。なお、本発明においてシアノエチル基とは—C₂H₄CNを示す。

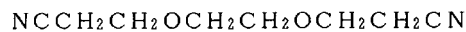
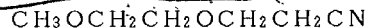
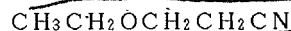
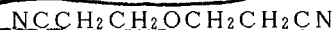
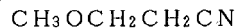


(式〔1〕中において、Rは水素、炭素数1～10の炭化水素基あるいはシアノエチル基であり、nは0～30の整数である。)

【0015】Rとしては、具体的には水素、メチル基、エチル基、ビニル基、プロピル基、イソプロピル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、メタクリル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-メチレンプロピル基、1-メチル-2-プロペニル基、1,2-ジメチルビニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-メチル-2-メチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、その他、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の炭素数1～10の直鎖または分岐アルキル基またはシアノエチル基を挙げることができる。

【0016】R'としては炭素数1～4のアルキレン基であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基またはブチレン基を挙げることができる。

【0017】前記一般式〔1〕で表される具体的な化合物としては、次式で示される化合物を挙げることができる。



【0018】これらの中でも特に好ましい化合物としては、CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂CNである。このような前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物には、充電時における非水溶媒の還元分解反応を抑制し、充放電効率を改善する効果がある。

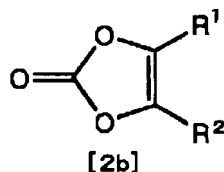
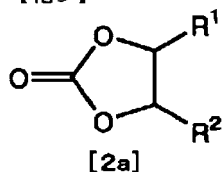
【0019】非水溶媒

本発明に係る非水電解液では、前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒が使用される。このシアノエチル基を含む化合物は、一般に使われる非水溶媒への添加剤として、あるいは非水溶

媒を構成する一溶剤として使用することができる。シアノエチル基を含む化合物は非水溶媒全体（シアノエチル基を含む化合物と非水溶媒の合計量）に対して0.001重量%以上、好ましくは0.01~99.5重量%、さらに好ましくは0.01~70重量%、特に好ましくは0.05~30重量%の量で含まれることが望ましい。本発明では特に、上記シアノエチル基を含む化合物と下記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルを含む非水溶媒を使用することが望ましい。

【0020】使用できる非水溶媒としては、下記に示す一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルを挙げることができる。

【化3】



式〔2a〕または〔2b〕中、R1およびR2は水素原子または炭素数1~6のアルキル基を示し、R1およびR2は同一であっても異なってもよい。この中でアルキル基としては、炭素数1~3のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基を例示することができる。

【0021】前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルの例として具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。特に、誘電率が高く、粘度及び凝固点の低いプロピレンカーボネートが好適に使用される。また、これら環状炭酸エステルは2種以上混合して使用してもよい。

【0022】鎖状炭酸エステルとして具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネートなどが挙げられる。これら鎖状炭酸エステルは2種以上混合して使用してもよい。

【0023】このような鎖状炭酸エステルが非水溶媒中に含まれていると、非水電解液の粘度を低くすることが可能となり、電解質の溶解度をさらに高め、常温または低温での電気伝導性に優れた電解液とすることができる。このため電池の充放電効率、および、例えば、低温における充放電効率や、低温における負荷特性のような低温特性を改善することができる。

【0024】非水溶媒として前記一般式〔2a〕または

〔2b〕で表される環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルを用いる場合は、前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物は、それを含む非水溶媒全体（前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物と、前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルとの合計量）に対して0.001重量%以上、好ましくは0.01~99.5重量%、さらに好ましくは0.01~70重量%、特に好ましくは0.05~30重量%の量で含まれていることが望ましい。

【0025】このような混合割合で前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物がそれを含む非水溶媒全体に含有されていると、充電時に起こる溶媒の還元分解反応を低く抑えることができ、電池の充放電効率の向上および低温特性の改善を図ることができる。また、非水溶媒中の、前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとの混合割合は、重量比で表して、環状炭酸エステル：鎖状炭酸エステルが、0:100~100:0、好ましくは5:95~95:5、特に好ましくは20:80~85:15である。

【0026】したがって、本発明に係わる好ましい非水溶媒は、前記一般式〔1〕で表されるシアノエチル基を含む化合物と、前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステル及び／又は前記鎖状炭酸エステルを含むものである。またそれらに加えて、通常電池用非水溶媒として広く使用されている溶媒をさらに混合使用することも可能である。使用できる溶媒の例として具体的には、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの鎖状エステル；リン酸トリメチルなどのリン酸エステル；ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル；テトラヒドロフランなどの環状エーテル；ジメチルホルムアミドなどのアミド；メチル-N,N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート；γ-ブチロラクトンなどの環状エステル；スルホランなどの環状スルホン；N-メチルオキサゾリジノンなどの環状カーバメート；N-メチルピロリドンなどの環状アミド；N,N-ジメチルイミダゾリジノンなどの環状ウレア；4,4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-エチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-プロピル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-ブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-エチル-4-プロピル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-エチル-4-ブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジプロピル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-プロピル-4-ブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-エチリデンエチレンカーボネート

ト、4-メチル-4-エチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-プロピル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-ブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-エチル-4-プロピル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-エチル-4-ブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジプロピル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-プロピル-4-ブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-アリル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-メトキシメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-アクリルオキシメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-アリルオキシメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、などの環状炭酸エステル；4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネートなどのビニルエチレンカーボネート誘導体；4-ビニル-4-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4,5-ジメチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5,5-ジメチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4,5,5-トリメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換ビニルエチレンカーボネート誘導体；4-アリルオキシメチルエチレンカーボネート、4,5-ジアリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-メチル-4-アリルオキシメチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換アリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、4,5-アクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアクリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-メチル-4-アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換アクリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；および下記一般式で表わされる化合物などを挙げることができる。HO(CH₂CH₂O)_aH、HO{CH₂CH(CH₃)O}_bH、CH₃O(CH₂CH₂O)_cH、CH₃O{CH₂CH(CH₃)O}_dH、CH₃O(CH₂CH₂O)_eCH₃、CH₃O{CH₂CH(CH₃)O}_fCH₃、C₉H₁₉PhO(CH₂CH₂O)_g{CH(CH₃)O}_hCH₃(Phはフェニル基)、CH₃O{CH₂CH(CH₃)O}_iCO{O(CH₃)CH₂CH₂}_jOCH₃(前記の式中、a~fは5~250の整数、g~jは2~249の整数、5≤g+h≤250、5≤i+j≤250である。)

【0027】非水電解液

本発明の非水電解液は、前述した特定のシアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒と電解質とからなつて

おり、例えば前述した特定のシアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒に電解質を溶解してなるものである。使用される電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、いずれをも使用することができる。

【0028】電解質の具体例としては、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、Li₂SiF₆、LiC₄F₉SO₃、LiC₈F₁₇SO₃などのリチウム塩が挙げられる。また、次の一般式で示されるリチウム塩も使用することができる。LiOSO₂R³、LiN(SO₂R⁴)(SO₂R⁵)、LiC(SO₂R⁶)(SO₂R⁷)(SO₂R⁸)、LiN(SO₂OR⁹)(SO₂OR¹⁰) (ここで、R³~R¹⁰は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1~6のパーフルオロアルキル基である)。これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0029】これらの内、特に、LiPF₆、LiBF₄、LiOSO₂R³、LiN(SO₂R⁴)(SO₂R⁵)、LiC(SO₂R⁶)(SO₂R⁷)(SO₂R⁸)、LiN(SO₂OR⁹)(SO₂OR¹⁰)が好ましい。

【0030】このような電解質は、通常、0.1~3モル/リットル、好ましくは0.5~2モル/リットルの濃度で非水電解液中に含まれていることが望ましい。

【0031】本発明における非水電解液は、上記特定のシアノエチル基を含む化合物を含有する非水溶媒と電解質とを必須構成成分として含むが、必要に応じて他の添加剤等を加えてもよい。

【0032】以上のような本発明に係る非水電解液は、リチウムイオン二次電池用の非水電解液として好適であるばかりでなく、一次電池用の非水電解液としても用いることができる。

【0033】二次電池

本発明に係る非水電解液二次電池は、負極と、正極と、前記の非水電解液とを基本的に含んで構成されており、通常負極と正極との間にセパレータが設けられている。

【0034】負極を構成する負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料のいずれを用いることができる。これらの中でもリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料が好ましい。このような炭素材料は、グラファイトであっても非晶質炭素であってもよく、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズなどが用いられる。

【0035】負極活物質として、特にX線解析で測定した(002)面の面間隔(d₀₀₂)が0.340nm以下の炭素材料が好ましく、密度が1.70g/cm³以上である黒鉛またはそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料が望ましい。このような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度を高くすることができる。

【0036】正極を構成する正極活物質としては、Mo

S₂、TiS₂、MnO₂、V₂O₅などの遷移金属酸化物または遷移金属硫化物、LiCoO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が挙げられる。これ等の中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。負極がリチウム金属またはリチウム合金である場合は、正極として炭素材料を用いることもできる。また、正極として、リチウムと遷移金属の複合酸化物と炭素材料との混合物を用いることもできる。

【0037】セパレータは多孔性の膜であって、通常微多孔性ポリマーフィルムが好適に使用される。特に、多孔性ポリオレフィンフィルムが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、または多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンとの多層フィルムを例示することができる。

【0038】このような非水電解液二次電池は、円筒型、コイン型、角型、その他任意の形状に形成することができる。しかし、電池の基本構造は形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。次に、円筒型およびコイン型電池の構造について説明するが、各電池を構成する負極活物質、正極活物質およびセパレータは、前記したものが共通して使用される。

【0039】例えば、円筒型非水電解液二次電池の場合には、負極集電体に負極活物質を塗布してなる負極と、正極集電体に正極活物質を塗布してなる正極とを、非水電解液を注入したセパレータを介して巻回し、巻回体の上下に絶縁板を載置した状態で電池缶に収納されている。

【0040】また、本発明に係る非水電解液二次電池は、コイン型非水電解液二次電池にも適用することができる。コイン型電池では、円盤状負極、セパレータ、円盤状正極、およびステンレスの板が、この順序に積層された状態でコイン型電池缶に収納されている。

【0041】

【実施例】以下、実施例および比較例を通して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0042】

【実施例1】＜非水電解液の調製＞プロピレンカーボネート(PC)とジエチルカーボネート(DEC)とを、PC:DEC=55:45(重量比)の割合で混合した後、この混合溶媒99重量部に対して下記式で表わされるビス(2-シアノエチル)エーテル(2CE-E)を1重量部添加し、2CE-Eの量が非水溶媒全体(PCとDECと2CE-Eとの合計量)に対して1重量%となるよう非水溶媒を調製した。次に電解質であるLiPF₆を非水溶媒に溶解し、電解質濃度が1.0モル/リットルとなるように非水電解液を調製した。

NCCH₂CH₂OCH₂CH₂CN

【0043】＜負極の作製＞大阪ガス(株)製のメソカ

ーボンマイクロビーズ(商品名;MCMB6-28、d002=0.337nm、密度2.17g/cm³)の炭素粉末90重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリドンに分散させ、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。次に、この負極合剤スラリーを厚さ20μmの帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させて帯状の炭素負極を得た。乾燥後の負極合剤の厚さは25μmであった。さらに、この帯状電極を直径15mmの円盤状に打ち抜いた後、圧縮成形して負極電極とした。

【0044】＜正極の作製＞本庄ケミカル(株)製のLiCoO₂(製品名;HLC-21、平均粒径8μm)微粒子91重量部と、導電材としてのグラファイト6重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)3重量部とを混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを得た。このスラリーを厚さ20μmの帯状アルミニウム箔製正極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成形によって帯状正極を得た。乾燥後の正極合剤の厚さは40μmであった。その後、この帯状電極を直径15mmの円盤状に打ち抜くことによって正極電極とした。

【0045】＜電池の作製＞このようにして得られた円盤状負極および円盤状正極、さらに厚さ25μm、直径19mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムからできたセパレータを用意した。ステンレス製の2032サイズの電池缶内に、負極、セパレータ、正極の順序で各々を積層した後、セパレータに前記非水電解液を注入した。その後、電池缶内にステンレス製の板(厚さ2.4mm、直径15.4mm)を収納し、さらにポリプロピレン製のガスケットを介して、電池缶(蓋)をかしめた。この結果、電池内の気密性が保持でき、直径20mm、高さ3.2mmのボタン型非水電解液二次電池が得られた。

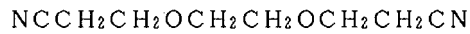
【0046】＜放電容量の測定＞このようにして得られた二次電池の放電容量を室温にて次の方法で測定した。なお、本実施例では、負極にLiイオンがドーパされる電流方向を充電、脱ドーパされる電流方向を放電とした。充電は、4.1V、1mA定電流定電圧充電方法で行い、充電電流が50μA以下になった時点で終了とした。放電は、1mAの定電流で行い、電圧が2.7Vに達した時点で終了した。この充放電サイクルの充電容量と放電容量とから、次式により充放電効率を計算し、その結果を表1に示した。

充放電効率(%)={放電容量(mAh/g)} / {充電容量(mAh/g)} × 100

【0047】

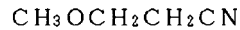
【実施例2】実施例1において、ビス(2-シアノエチル)エーテルの代わりに下記式で表わされるビス(2-シアノエトキシ)エタン(2CE-EG)を使用した以外

は実施例1と同様にして、非水電解液の調製および電池の作製を行い、実施例1と同様にして電池の充放電効率を評価した。結果を表1に記表わす。



【0048】

【実施例3】実施例1において、ビス(2-シアノエチル)エーテルの代わりに下記式で表わされるメチル-2-シアノエチルエーテル(1CE-MOH)を使用した以外は実施例1と同様にして、非水電解液の調製および電池の作製を行い、実施例1と同様にして電池の充放電効率を評価した。結果を表1に表わす。



【0049】

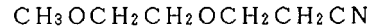
【実施例4】実施例1において、ビス(2-シアノエチル)エーテルの代わりに下記式で表わされるエチル-2-シアノエチルエーテル(1CE-EOH)を使用した以外は実施例1と同様にして、非水電解液の調製および電池の作製を行い、実施例1と同様にして電池の充放電効

* 率を評価した。結果を表1に表わす。



【0050】

【実施例5】実施例1において、ビス(2-シアノエチル)エーテルの代わりに下記式で表わされるメトキシ-2-シアノエトキシエタン(1CE-MC)を使用した以外は実施例1と同様にして、非水電解液の調製および電池の作製を行い、実施例1と同様にして電池の充放電効率を評価した。結果を表1に表わす。



【0051】

【比較例1】実施例1において、ビス(2-シアノエチル)エーテルを添加しなかった以外は、実施例1と同様にして、非水電解液の調製および電池の作製を行い、実施例1と同様にして電池の充放電効率を評価した。結果を表1に表わす。

【0052】

【表1】

	シアノエチル基を含む化合物 (略称)	溶媒組成(重量比)		初 回 充放電効率 (%)	2サイクル目 充放電効率 (%)
		PC+DEC*	シアノエチル基を含む化合物		
実施例1	2CE-E	99	1	72.2	94.4
実施例2	2CE-EG	99	1	76.2	95.8
実施例3	1CE-MOH	99	1	67.9	94.8
実施例4	1CE-EOH	99	1	69.4	96.1
実施例5	1CE-MC	99	1	84.5	92.9
比較例1	なし	100	なし	26.2	96.4

* PC:DEC=55:45(重量比)

【0053】

【発明の効果】本発明の非水電解液は、黒鉛などの高結晶性炭素を負極に用いた場合に起こる溶媒の還元分解反応を低く抑制することができる。その結果、この非水電※

※ 解液を用いた二次電池は、充放電特性、負荷特性、低温における電池特性に優れている。従って、この非水電解液は、リチウムイオン二次電池用の非水電解液として特に好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA01 BB01 BB02 BB05 BC06
BD00
5H029 AJ02 AK02 AK03 AL06 AL07
AL08 AL12 AM02 AM07 BJ03
DJ09 EJ12 HJ01 HJ13

graphite, or may be amorphous carbon, and activated carbon, a carbon fiber, carbon black, a meso carbon micro bead, etc. are used.

[0035] As a negative-electrode active material, a carbon material 0.340nm or less has the desirable spacing (d002) of the field (002) measured especially by X-ray analysis, and the high crystallinity carbon material which has a property near the graphite or it whose consistencies are three or more 1.70 g/cm is desirable. If such a carbon material is used, energy density of a cell can be made high.

[0036] As positive active material which constitutes a positive electrode, the multiple oxide which consists of a lithium and transition metals, such as transition-metals oxides, such as MoS₂, TiS₂, MnO₂, and V₂O₅, or a transition-metals sulfide, LiCoO₂ and LiMnO₂, LiMn₂O₄, and LiNiO₂, is mentioned. Also in this etc., the multiple oxide which especially consists of a lithium and transition metals is desirable. When a negative electrode is a lithium metal or a lithium alloy, a carbon material can also be used as a positive electrode. Moreover, the mixture of a lithium, the multiple oxide of transition metals, and a carbon material can also be used as a positive electrode.

[0037] A separator is the porous film and a fine porosity polymer film is usually used suitably. Especially, a porous polyolefine film is desirable and the multilayer film of a porous polyethylene film, a porous polypropylene film or a porous polyethylene film, and polypropylene can specifically be illustrated.

[0038] Such a nonaqueous electrolyte rechargeable battery can be formed in the configuration of cylindrical, a coin mold, a square shape, and other arbitration. However, the basic structure of a cell depends and is the same as a configuration, and a design change can be performed according to the purpose. Next, although the structure of cylindrical and a coin mold cell is explained, what described above the negative-electrode active material, the positive active material, and the separator which constitute each cell is used in common.

[0039] For example, in the case of the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery, through SEBARETA which poured in nonaqueous electrolyte, the negative electrode which comes to apply a negative-electrode active material to a negative-electrode charge collector, and the positive electrode which comes to apply positive active material at a positive-electrode charge collector are contained with the cell can, where [of winding and a winding object] an electric insulating plate is laid up and down.

[0040] Moreover, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention is applicable also to a coin mold nonaqueous electrolyte rechargeable battery. By the coin mold cell, the disc-like negative electrode, the separator, the disc-like positive electrode, and the stainless plate are contained by the coin mold cell can, where a laminating is carried out to this sequence.

[0041]

[Example] Hereafter, although this invention is concretely explained through an example and the example of a comparison, this invention is not limited to these examples.

[0042]

[Example 1] After mixing <preparation of nonaqueous electrolyte> propylene carbonate (PC), and diethyl carbonate (DEC) at a rate of PC:DEC=55:45 (weight ratio), 1 weight section addition of the bis(2-cyano ethyl) ether (2 CE-E) expressed with the following type to this mixed solvent 99 weight section was carried out, and the non-aqueous solvent was prepared so that the amount of 2 CE-E might become 1 % of the weight to the whole (total quantity of PC, DEC, and 2 CE-E) non-aqueous solvent. Next, LiPF₆ which is an electrolyte was dissolved in the non-aqueous solvent, and nonaqueous electrolyte was prepared so that electrolytic concentration might become in l. and 1.0 mols /.

NCCH₂CH₂OCH₂CH₂CN[0043] the carbon powder 90 weight section of the meso carbon micro bead (trade name; MCMB 6-28, d002=0.337nm, consistency 2.17 g/cm³) by <production of negative electrode> Osaka Gas Co., Ltd. and the polyvinylidene fluoride (PVDF) 10 weight section as a binder are mixed, and it distributes to N-methyl pyrrolidone of a solvent -- making -- a paste-like negative electrode -- a mixture -- the slurry was prepared. next, this negative electrode -- a mixture -- the negative-electrode charge collector with a thickness of 20 micrometers made from band-like copper foil was made to apply and dry a slurry, and the band-like carbon negative electrode was obtained. the negative electrode after desiccation -- the thickness of a mixture was 25 micrometers. Furthermore, after piercing this band electrode to discoid with a diameter of 15mm, it pressed and considered as the negative-electrode electrode.

[0044] the LiCoO₂ (product name: HLC-21, mean particle diameter of 8 micrometers) particle 91 weight section by <Production of positive electrode> Honjo Chemical, the graphite 6 weight section as electric conduction material, and the polyvinylidene fluoride (PVDF) 3 weight section as a binder -- mixing -- a positive electrode -- a mixture is prepared and it distributes to N-methyl pyrrolidone -- making -- a positive electrode -- a mixture -- the slurry was obtained. The positive-electrode charge collector made from band-like aluminium foil with a thickness of 20 micrometers was made to apply and dry this slurry, and the band-like positive electrode was obtained with compression molding. the positive electrode after desiccation -- the thickness of a mixture was 40 micrometers. Then, it considered

as the positive-electrode electrode by piercing this band electrode to discoid with a diameter of 15mm.

[0045] <production of a cell> -- the disc-like negative electrode obtained by doing in this way and the disc-like positive electrode, and the separator which was able to be further done from the fine porosity polypropylene film with 25 micrometers [in thickness] and a diameter of 19mm were prepared. After carrying out the laminating of each in the sequence of a negative electrode, a separator, and a positive electrode into the cell can of 2032 sizes made from stainless steel, said nonaqueous electrolyte was poured into the separator. Then, in the cell can, the plate made from stainless steel (the thickness of 2.4mm, diameter of 15.4mm) was contained, and the cell can (lid) was closed through the gasket of further the product made from polypropylene. Consequently, the airtightness in a cell could be held and the carbon button mold nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 20mm] and a height of 3.2mm was obtained.

[0046] <Measurement of discharge capacity>, thus the obtained discharge capacity of a rechargeable battery were measured by the following approach at the room temperature. In addition, in this example, the direction of a current where Li ion is doped by the negative electrode was considered as charge, and the direction of a current dedoped was considered as discharge. Charge was performed by the 4.1V or 1mA constant current constant-potential charge approach, and when the charging current became below 50microA, it considered as termination. Discharge was performed by 1mA constant current, and when the electrical potential difference amounted to 2.7V, it ended. From the charge capacity of this charge-and-discharge cycle, and discharge capacity, charge-and-discharge effectiveness was calculated by the degree type, and that result was shown in Table 1.

charge-and-discharge effectiveness (%) = {discharge capacity (mAh/g)} / {charge capacity (mAh/g)} x100[0047 --]
[Example 2] In the example 1, like the example 1, preparation of nonaqueous electrolyte and production of a cell were performed, and the charge-and-discharge effectiveness of a cell was evaluated like the example 1 except having used the bis(2-cyanoethoxy) ethane (2 CE-EG) expressed with the following type instead of the bis(2-cyano ethyl) ether. A result is expressed to Table 1 an account.

NCCCH2CH2OCH2CH2OCH2CH2CN[0048]

[Example 3] In the example 1, like the example 1, preparation of nonaqueous electrolyte and production of a cell were performed, and the charge-and-discharge effectiveness of a cell was evaluated like the example 1 except having used the methyl-2-cyano ethyl ether (1 CE-MOH) expressed with the following type instead of the bis(2-cyano ethyl) ether. A result is expressed to Table 1.

CH3OCH2CH2CN[0049]

[Example 4] In the example 1, like the example 1, preparation of nonaqueous electrolyte and production of a cell were performed, and the charge-and-discharge effectiveness of a cell was evaluated like the example 1 except having used the ethyl-2-cyano ethyl ether (1 CE-EOH) expressed with the following type instead of the bis(2-cyano ethyl) ether. A result is expressed to Table 1.

CH3CH2OCH2CH2CN[0050]

[Example 5] In the example 1, like the example 1, preparation of nonaqueous electrolyte and production of a cell were performed, and the charge-and-discharge effectiveness of a cell was evaluated like the example 1 except having used the methoxy-2-cyanoethoxy ethane (1 CE-MC) expressed with the following type instead of the bis(2-cyano ethyl) ether. A result is expressed to Table 1.

CH3OCH2CH2OCH2CH2CN[0051]

[The example 1 of a comparison] In the example 1, like the example 1, preparation of nonaqueous electrolyte and production of a cell were performed, and the charge-and-discharge effectiveness of a cell was evaluated like the example 1 except having not added the bis(2-cyano ethyl) ether. A result is expressed to Table 1.

[0052]

[Table 1]

	シアノエチル基を含む化合物 (略称)	溶媒組成 (重量比)		初 回 充放電効率 (%)	2 サイクル目 充放電効率 (%)
		PC + DEC *	シアノエチル基を含む化合物		
実施例 1	2CE-E	99	1	72.2	94.4
実施例 2	2CE-EG	99	1	76.2	95.8
実施例 3	1CE-MOH	99	1	67.9	94.8
実施例 4	1CE-EOH	99	1	69.4	96.1
実施例 5	1CE-MC	99	1	84.5	92.9
比較例 1	なし	100	なし	26.2	96.4

* PC : DEC = 55 : 45 (重量比)

[0053]

[Effect of the Invention] The nonaqueous electrolyte of this invention can control low the reductive cleavage of the solvent which happens when high crystallinity carbon, such as a graphite, is used for a negative electrode. Consequently, the rechargeable battery using this nonaqueous electrolyte is excellent in the charge-and-discharge property, the load characteristic, and the cell property in low temperature. Therefore, especially this nonaqueous electrolyte is suitable as nonaqueous electrolyte for rechargeable lithium-ion batteries.

[Translation done.]